



TITLE:

Understanding of laser ablation phenomena for quantitative elemental analysis based on underwater laser-induced breakdown spectroscopy(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Matsumoto, Ayumu

CITATION:

Matsumoto, Ayumu. Understanding of laser ablation phenomena for quantitative elemental analysis based on underwater laser-induced breakdown spectroscopy. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19732>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 歩
論文題目	Understanding of laser ablation phenomena for quantitative elemental analysis based on underwater laser-induced breakdown spectroscopy (水中レーザー誘起ブレイクダウン分光法による定量元素分析のためのレーザーアブレーション現象の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、レーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）による水中その場元素分析の定量性と感度の向上を目指し、水中レーザーアブレーション現象の解明に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>第1章では、プラズマの発光を拡大投影し、複数の光ファイバーを使ってプラズマ中の各位置の発光スペクトルを同時測定する手法の開発に成功している。この手法を用いて、5 mM の塩化ナトリウム水溶液中の銅ターゲット上で生成する微小なレーザー誘起プラズマの空間分解スペクトル測定を行い、ターゲット由来の銅原子と溶液由来のナトリウム原子の発光線を同時に観測し、検出位置によってスペクトルが異なることを見出している。ボルツマン分布を仮定した理論スペクトルを実測スペクトルにフィッティングし、各位置で原子の励起温度と原子密度比を求めることで、プラズマの温度分布はターゲット表面に対して水平方向により大きく広がっており、溶液由来のナトリウム原子はターゲット由来の銅原子と比べてプラズマ中に 1/1000 以下しか存在していないことを明らかにしている。また、プラズマの中心部から遠ざかるほど、銅に対するナトリウムの組成比が大きくなり、ターゲット由来の元素である銅は中心部に、溶液由来の元素であるナトリウムは周縁部により多く存在していることを見出している。さらに、スペクトルの時間分解測定を行い、時間とともに銅に対するナトリウムの比が増加することを示し、プラズマ内での溶液由来の元素とターゲット由来の元素の時間的空間的分布を明らかにしている。</p> <p>第2章では、水中のアルミニウム板をターゲットとし、生成するプラズマ中のアルミニウム原子の共鳴線スペクトルの空間分解測定を行っている。一般に、共鳴線は強い発光を示すため高感度な測定が可能であるが、レーザープラズマのような密度の高いプラズマでは自己吸収の影響を受けやすいことが発光分光分析を行う上で障害となっている。これに対して本研究では、密度の低いプラズマ周縁部のみの発光を検出することで、自己吸収の影響がほとんどない先鋭なスペクトルが得られることを見出している。この結果は、空間分解測定によって精度の高い定量分析が実現できることを示唆している。さらに、検出位置をプラズマ膨張後の周縁部に限定することで、検出器の高速時間ゲートを使うことなくレーザー照射直後の高密度なプラズマからの発光を回避し、先鋭な発光線が得られることを実証しており、LIBS 装置を大幅に単純化する可能性が示唆されている。</p> <p>第3章では、溶液の分析を念頭に、溶存種が溶液からプラズマに取り込まれるメカニズムについて検討している。LIBS による溶存種の分析は溶液のバルク中でのブレイクダウンによって行うのが一般的であるが、溶液中の固体ターゲットのアブレーションによって生成するプラズマを利用することも可能である。アブレーションにもとづく方法には、プラズマ生成の位置が安定すること、プラズマ生成の閾値が低いこと、ターゲット由来の元素を内部標準として利用できること等の利点がある。ただし、プラズマ中に安定して溶存種が取り込まれる必要がある。本研究では、塩化リチウムと塩化ナトリウムの混合水溶液中の銅ターゲットのアブレーションを行い、生成するプラズマの組成を求めている。その結果、プラズマ中の原子数密度比は、いずれの溶液濃度の場合にもバルク溶液中の濃度比と一致することを見出している。これは、アブレーションの初期過程において放</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	松本 歩
<p>出種が高いエネルギーを持ったまま周囲の溶液に侵入することで溶液の十分に厚い領域が瞬時に蒸発し、溶存種の性質に依存することなくプラズマ内に取り込まれたためと説明している。また、溶液中の濃度に比例してプラズマに移行した溶存種の密度が増加すること、ターゲットからの放出種の密度と溶存種の密度に強い相関があることを示しており、水中レーザーアブレーションプラズマを用いた溶存種の定量分析の可能性を提起している。</p> <p>第4章では、ターゲット上に溶存種をあらかじめ電解析出させた後に水中 LIBS 測定を行うことで、溶存種の検出感度を飛躍的に向上できることを明らかにしている。微量の亜鉛イオンを含む水溶液中の銅電極に銀-塩化銀電極基準で-4.5 V の電位を印加して亜鉛の電解析出を行い、その後に水中 LIBS 測定を行って亜鉛原子の発光線を観測することで、5 ppm の亜鉛イオンの LIBS 分析に成功している。析出を行わずに溶液由来の亜鉛を検出するためには 50000 ppm の亜鉛イオンが必要であったことから、10000 倍以上の検出感度の向上を達成したと評価できる。また、微量金属イオンの析出過程や薄膜のアブレーション過程について検討し、測定条件を最適化することで高精度な検量線（決定係数 0.974）を得ることに成功している。以上の結果は、電解析出を利用した水中重金属イオンの LIBS による高感度な定量分析の可能性を示している。</p> <p>第5章では、溶存種の多元素同時分析の可能性を検討している。銅イオンと亜鉛イオンをそれぞれ 5 ppm 含む水溶液中で、白金板を電極として電解析出を行ったターゲットについて水中 LIBS 測定を行った結果、析出皮膜由来の銅原子と亜鉛原子の発光線を同時に観測することに成功している。溶存種の多元素定量分析を行うためには、発光スペクトルから求まるプラズマの組成が、溶液の組成と一致する必要があるが、実際には析出皮膜の組成（Zn/Cu = 1.0）は溶液の組成（Zn/Cu = 1.0）と一致するものの、プラズマの組成（Zn/Cu = 5.4）はそれらと一致しない。この理由はアブレーション過程において沸点の低い亜鉛が優先的に蒸発したためとの考えにもとづき、レーザー照射にともなうターゲット表面の熱伝導と構成原子の蒸発速度差を考慮した水中レーザーアブレーションの新たなモデルを構築している。さらに、モデルにもとづいてアブレーション過程における組成の変化を補正することにより高い精度でターゲットの組成を再現することに成功している（Zn/Cu = 0.93）。以上の結果は、水中アブレーション過程における組成の変化を理論的に補正することで、多元素定量分析の精度を向上させることが可能であることを示す結果として重要である。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、レーザー誘起ブレイクダウン分光法による水中その場元素分析の定量性と感度の向上を目指し、水中レーザーアブレーション現象の解明に取り組んだ研究の成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。

第1章、第2章および第3章では、水中に生成する直径0.1 mm程度の微小なプラズマ中の元素の空間分布と溶存種のプラズマへの輸送過程について調べている。まず、顕微分光の手法で空間分解スペクトルの測定に成功し、ターゲット由来の元素と溶液由来の元素の分布が大きく異なることを見いだしている。また、プラズマ周縁部のみのスペクトルを測定すると自己吸収がほとんどない先鋭な発光線が得られることを見いだしている。さらに、溶存している二種の元素がプラズマ中に移行したときに、元素の存在比が保存されることを見だし、プラズマ生成初期において溶液が瞬時に蒸発するというモデルで説明できることを明らかにしている。これらの研究により、溶存種の元素分析における定量性向上の指針を得ている。

第4章と第5章では、電気分解により溶存微量金属元素をターゲット上に析出（濃縮）させた後にレーザー照射することで、溶存している重金属の検出感度が格段に向上することを見だし、5 ppmの亜鉛イオンを検出することに成功している。さらに、多元素定量分析を目指して複数の金属イオンを析出させた場合プラズマ中の元素組成が皮膜の組成と大きく異なることを示し、熱伝導と蒸発速度を組み合わせたモデルで各元素の蒸発量を計算してこの違いを補正する新しい方法を開発している。

以上、本論文では、水中に生成させた微小なレーザー誘起プラズマ中の元素の空間分布を初めて明らかにし、高い分析精度が得られる最適な測定位置を特定することに成功している。また、溶存している微量金属元素をターゲット表面に電解析出させることにより溶存種分析における飛躍的な感度向上が可能であることを示すとともに、新たに提案したレーザー蒸発のモデルと比較することで定量分析の可能性を示している。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月5日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。